Anwendung der „Endgruppen"- Methode von Hess und Neumann auf Cellulose

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Decebal Grigorescu
Dipl. Chem.
aus Constanta/Rumänien

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1940

Tag der Promotion: 15. April 1940

Rudolph Pfau, Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin NW 7

Referenten:

Prof. Dr. K. Hess
Prof. Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Einleitung	5
II.	Zur Frage der Haworth'schen Methode zur Bestimmung von Endgruppen in Polysacchariden	8
III.	Die Einwände von Haworth's Mitarbeitern gegen die Methode von K. Hess und F. Neumann	16
IV.	Ueber die Verluste an Tetramethyl-methylglukosid bei der Endgruppenbestimmung nach K. Hess und F. Neumann	18
V.	Anwendung der „Endgruppen"-Methode von K. Hess und F. Neumann für die Ermittlung der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern und anderen chemischen Einwirkungen	24
VI.	Versuchsteil	32
	1. Ramie C II (technisch gebleicht)	32
	2. Baumwoll-Kardenband	35
	3. Viskose-Seide	36
VII.	Schlußbetrachtung	40

I. Einleitung.

Für viele Fragen der Cellulosechemie spielen Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulose zumal im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften eine sehr wichtige Rolle. Indessen haben sich bei derartigen Bestimmungen im Laufe ihrer langjährigen, vielseitigen Bearbeitung außerordentliche Schwierigkeiten herausgestellt. Infolge der Unlöslichkeit in geeigneten Medien scheiden hierfür die natürlichen Fasern aus. Verwendbar sind nur die durch mehr oder weniger weitgehende Eingriffe aus den Fasern erhaltenen Substitutionsprodukte, die in der Mehrzahl der Fälle nicht einheitlich sind, und die demgemäß nur durchschnittliche Werte ergeben, deren Zusammenhang mit der natürlichen Cellulose mindestens unsicher ist. Aber auch bei der Wahl der Untersuchungsmethode für diese Derivate ist man auf besondere Schwierigkeiten gestoßen.

Die üblichen physikalischen Verfahren zur Molekülgrößenbestimmung, wie Kryoskopie und Ebullioskopie, führen infolge nur sehr kleiner Effekte und verschiedener Störungen,[1] wie Zersetzungen bei der Ebullioskopie, Mischphasenbildung und Anomalien[2] bei der Kryoskopie, zu keinen sicheren Ergebnissen. Bei der direkten osmotischen Messung mittels halbdurchlässiger Membran treten Schwankungen infolge Membranstörungen[3] auf und bei der Anwendung der isothermen Destillation[4] scheinbare Anomalien,[5] die zwar noch nicht geklärt sind, die aber jedenfalls die Einsicht sehr erschweren. Auch die Ergebnisse bei Anwendung der Ultrazentrifuge und der Viskositätsmessung sind infolge von Wechselwirkungen der gelösten Teilchen untereinander und mit dem Lösungsmittel vorerst noch recht unübersichtlich.

Neben den physikalischen Methoden sind chemische Methoden zur Molekülgrößenbestimmung herangezogen worden. Geht man dabei von der bekannten Vorstellung aus, daß die Cellulose eine

1. M. Ulmann, Ph. Ch. (A) 159 (1931) 419.
2. K. Hess, W. Weltzien und E. Messmer, Ann. 435 (1924) 79.
3. M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. (Dresden, Leipzig 1936.)
4. M. Ullmann, l. c.
5. K. Hess und M. Ullmann, Ann. 498 (1932) 77.

Polysaccharidkette darstellt, in der die Glukosegruppen jeweils gleichförmig durch glukosidische Kondensation mit der Hydroxylgruppe des Kohlenstoffatoms 4 der Nachbargruppe verknüpft sind, so stellt das eine Ende der Kette eine durch die reduzierenden Eigenschaften vor allen anderen Glukosegruppen ausgezeichnete Glukosegruppe dar, deren Bestimmung z. B. durch Jodtitration oder durch die Kupferzahl einen Wert für die Länge der Kette liefert (Bestimmung der mittleren Kettenlänge). Aber bei den Bestimmungen ist wegen der von K. Hess und Mitarbeitern[6] erkannten heterogenen Reaktionsweise die quantitative Erfassung der aldehydischen Gruppe unmöglich.

Mit größerem Erfolge hat man aber das andere Ende der Polysaccharidkette zu erfassen versucht. Nach der vollständigen Hydrolyse des Methylierungsproduktes tritt diese Endgruppe als Tetramethylglukose auf, während dabei alle übrigen Glukosegruppen der Kette als Trimethylglukose erscheinen.

Auf dieser Grundlage haben zuerst N. W. Haworth u. H. Machemer eine Methode zur Bestimmung der „Endgruppe" angegeben,[7] die darauf beruht, daß nach der Glukosidifizierung des Spaltzuckergemisches Tetramethyl-methylglukosid durch fraktionierte Destillation in Spitzenfraktionen angereichert und durch den Brechungsindex dieser Fraktionen bestimmt wird. Da das Verfahren nach einer Untersuchung von K. Hess und F. Neumann[8] sich aus verschiedenen Gründen als zu ungenau erwiesen hat, haben diese Autoren eine Methode entwickelt, bei der die Abtrennung von Tetramethylglukose aus dem Gemisch mit den mindermethylierten Zuckern auf *chemischem* Wege erfolgt[9] und wobei der Zuckeräther in reiner Form wägbar erfaßt wird.

Die von K. Hess und F. Neumann gegen die Haworth'sche Methode erhobenen Einwände sind unlängst von Mitarbeitern des Haworth'schen Arbeitskreises[10] bestritten worden. Gleichzeitig haben diese Autoren auch Bedenken gegen den neuen Weg von K. Hess und F. Neumann geäußert.

6. Für Kupferzahl: W. Weltzien und K. Nakamura, Ann. 440 (1924) 290. — Für Jodzahl: K. Hess, K. Dzingel u. H. Maass, B 63 (1930) 1922; K. Hess und I. Sakurada, B 64 (1931) 1190.

7. Journ. chem. Soc. London, 1932, 2270.

8. B 70 (1937), 710.

9. l. c. Seite 721.

10. E. L. Hirst und G. T. Young, Journ. chem. Soc. London, 1938, 1247; F. I. Averill und S. Peat, Journ. chem. Soc. London, 1938, 1244.

In der vorliegenden Arbeit wird die Rechtfertigung der englischen Autoren untersucht, das von K. Hess und F. Neumann vorgeschlagene Verfahren hinsichtlich seiner Fehlermöglichkeit nochmals eingehend geprüft und das Anwendungsgebiet für das Verfahren erweitert.

II. Zur Frage der Haworth'schen Methode zur Bestimmung von Endgruppen in Polysacchariden.

Von N. W. Haworth und H. Machemer[1] ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Endgruppen in Polysacchariden angegeben worden, das darin besteht, daß aus den Spaltzuckern der methylierten Polysaccharide Tetramethylglukose durch fraktionierte Destillation der Methylglukoside abgetrennt und gewichtsmäßig bestimmt wird. K. Hess und F. Neumann[2] haben gegen dieses Verfahren verschiedene Einwände erhoben. Abgesehen von der nicht in allen Fällen zweckmäßigen Wahl des Ausgangsmaterials[3] gelingt es nicht, Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid unter den von N. W. Haworth und H. Machemer angegebenen Bedingungen mit einer für die quantitative Erfassung erträglichen Zahl von Fraktionierungen zu trennen. Hinzu kommt, daß der von den englischen Autoren für die Beurteilung des Gehaltes an Tetramethyl-methylglukosid in den Destillaten herangezogene Brechungsindex deshalb nicht zum Ziele führt, weil in den Fraktionen neben Trimethylmethylglukosid noch Anteile mindermethylierter Glukose vorhanden sind.[4]

Das von K. Hess und F. Neumann vorgeschlagene Verfahren schließt diese Mängel dadurch aus, daß Tetramethyl-methylglukosid auf *chemischem* Wege durch Umwandlung der mindermethylierten

---

1. l. c.; N. W. Haworth, zusammenfassender Vortrag vor der Dtsch. chem. Ges. B 65 A 60 (1932).

2. l. c.

3. Z. B. im Falle der Cellulose Verwendung von Zellit, der ein stark abgebautes Produkt darstellt und der infolgedessen sicher nicht eine Aussage über den Endgruppengehalt der Cellulose vermitteln kann, wobei vorausgesetzt wird, daß es N. W. Haworth und H. Machemer tatsächlich auf die Bestimmung der Kettenlänge der Cellulose ankam und nicht auf die eines beliebigen Abbauproduktes.

4. Zellit läßt sich unter den von N. W. Haworth und H. Machemer angegebenen Bedingungen nicht bis zum theoretischen Gehalt an Methoxyl methylieren, vgl. Hess und F. Neumann l. c. S. 714. P. Karrer und E. Escher Hev. chem. acta 19 1196 (1936); J. Barsha und H. Hibbert Journ. Amer. chem. Soc. 58 1006 (1936).

Zucker in die ätherunlöslichen Bariumsalze ihrer Phosphorsäureester abgetrennt wird. Die dadurch an Tetramethyl-methylglukosid stark angereicherten Präparate werden bis zur völligen Reinheit mehrmals über metallischem Natrium destilliert und unter Verwendung besonderer Mikrogeräte gewichtsmäßig bestimmt.

Obgleich ein Zweifel an der Unzweckmäßigkeit der Haworth-schen Arbeitsweise kaum bestehen kann und sich inzwischen auch die neuen Vorschläge mehrfach[5] bewährt haben, nehmen Haworth's Mitarbeiter[6] noch einmal zu der Frage dieser Arbeitsweise Stellung und kommen zu einer Zurückweisung nicht nur der erhobenen Einwände, sondern auch der verbesserten Vorschläge.

Zur Begründung ihrer Zurückweisung geben F. J. Averill und E. S. Peat einige Fraktionierungsbeispiele für die Abtrennung von Tetramethylglukose aus künstlichen Mischungen mit Trimethylglukose, durch die die frühere Aussage, daß der Verlust an Tetramethylglukose im Falle der Bestimmung in dem Spaltzuckergemisch der Methylcellulose nur 10% beträgt, erneut unter Beweis gestellt werden soll.

Die künstliche Zuckermischung wird zwecks Anreicherung der Tetramethylglukose einer Extraktion mit Chloroform aus wässeriger Lösung unterworfen und sowohl die an Tetramethylglukose angereicherte Fraktion als auch die daran ärmere zur weiteren Anreicherung glukosidifiziert und durch Destillation in zwei bis vier Fraktionen zerlegt, deren Gehalte an Tetramethyl-methylglukosid durch die Brechungsindices vermittelt werden. Durch Summierung dieser Gehalte wird je nach dem Mischungsverhältnis in der verwendeten Kunstmischung 89 bis 53% der zugemischten Tetramethylglukose nachgewiesen.

Diese Arbeitsweise entspricht nicht mehr den früheren Angaben von N. W. Haworth und H. Machemer, mit denen sich die experimentelle Nachprüfung von K. Hess und F. Neumann auseinandergesetzt hat.

---

5. E. Leckzyck B **71** 829 (1938); K. Hess und Kan-Hou Lung B **71** 815 1938)2 K. Hess X, Kongresso Intern. di Chimica 1938 Vol. II Seite 269; K. Hess Papierfabrikant **1938**, 333. K. Freudenberg u. H. Boppel B **71** (1938); Naturw. 26 123. K. Freudenberg, E. Plankenhorn und H. Boppel B **71** 2437 (1938).

6. F. J. Averill und E. S. Peat Journ. chem. Soc. London **1938** 1244; E. L. Hirst und G. T. Young Journ. chem. Soc. London **1938** 1247.

Der wesentliche Einwand von K. Hess und F. Neumann bezog sich auf folgende Aussagen von N. W. Haworth und H. Machemer: „Aus einer 1%igen Lösung von Tetramethyl-methylglukosid in reinem Trimethyl-methylglukosid ist ersteres durch sorgfältige Fraktionierung wieder quantitativ *abzutrennen*", „wir dürfen daher aus der Ausbeute an Tetramethyl-methylglukosid auf die durchschnittliche Länge des Trimethylcellulose-Moleküls zurückschließen".[7] „These controlexperiments showed an almost quantitative *separation* (95%)."[8] Der Nachweis einer derartigen Abtrennung ist durch die Versuche von F. J. Averill und E. S. Peat ebensowenig erbracht worden wie früher von N. W. Haworth und H. Machemer, denn auch bei den neuen Versuchen an Kunstmischungen handelt es sich gar nicht um eine quantitative *Abtrennung* der zugesetzten Menge Tetramethyl-methylglukosid, sondern nur um eine quantitative Ermittlung des Gehaltes durch den Brechungsindex in mehr oder weniger daran angereicherten Fraktionen. Die Möglichkeit einer derartigen Ermittlung in *künstlichen* Mischungen ist von K. Hess und F. Neumann gewiß nicht angezweifelt worden; sie wurde von ihnen erstmalig auf Grund einer exakt ermittelten Eichkurve begründet.[9] Bestritten wurde lediglich die Uebertragung dieser Ergebnisse an Kunstmischungen auf die Methylzuckergemische aus den Polysacchariden.

7. N. W. Haworth B 65 A (1932) Seite 60 2. Absatz 3. Zeile.

8. N. W. Haworth und H. Machemer, Journ. chem. Soc. London, 1932 Seite 2277 2. Absatz 6./7. Zeile; „controlexperiments" sind in dieser Arbeit überhaupt nicht angegeben.

9. K. Hess und F. Neumann haben den Brechungsindex für Trimethyl-methylglukosid zu $n_D^{20^\circ} = 1{,}45735$ und für Tetramethyl-methylglukosid zu $n_D^{20^\circ} = 1{,}44156$ angegeben. Diese Indices gelten jeweils für das $\alpha.\beta$-Glukosid-Gemisch, das beim Glukosidifizieren nach der üblichen Vorschrift (16 Stunden mit 1% HCl-Methanol zum Sieden erhitzt) anfällt. Bei wiederholter Bestimmung haben sich diese Werte bestätigt. Die geringen Abweichungen dürften auf etwas verschiedene Gleichgewichtslagen der $\alpha.\beta$-Formen zurückzuführen sein. Von der englischen Schule sind die Brechungsindices recht verschieden angegeben worden. Einige Angaben stimmen indessen leidlich mit den hier bestimmten Werten, die für die richtigen anzusehen sind, überein (vgl. Tab. 1).

Die Bestimmung von Tetramethyl-methylglukosid in Gemischen mit Trimethyl-methylglukosid durch den Brechungsindex des Glukosidgemisches setzt selbstverständlich voraus, daß immer nur dieselben $\alpha.\beta$-Gleichgewichte verglichen werden (vgl. im übrigen die Ausführung auf Seite 14).

Bei Methylzuckergemischen aus z. B. Methylcellulose genügt nämlich eine Anreicherung an Tetramethyl-methylglukosid durch fraktionierte Destillation und refraktometrische Messungen der Fraktionen in keiner Weise, um den Gehalt daran quantitativ zu erfassen. Denn die refraktometrische Bestimmung setzt voraus, daß in den aus diesen Methylzuckergemischen hervorgehenden Fraktionen neben Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid keine weiteren Komponenten enthalten sind.

Diese Voraussetzung trifft nicht zu. In Fraktionen, die nachweislich noch wesentliche Mengen an Tetramethyl-methylglukosid enthalten, sind vielfach neben Trimethyl-methylglukosid auch noch minder methylierte Anteile (Dimethyl-methylglukosid) vorhanden, deren Gegenwart darauf zurückzuführen ist, daß die von N. W. Haworth und H. Machemer verwendete Methylcellulose[10] keine Trimethylcellulose mit einem Gehalt von 45,6% -OCH_3 darstellt, sondern nur 40—41% OCH_3 enthält und demzufolge bei der Hydrolyse

Tabelle 1.

Angaben über Brechungsindices von Trimethyl- und Tetramethyl-$\alpha\,\beta$-methylglukosid (jeweils im Gleichgewicht der Glukosidifizierung).

Autoren	Trimethyl-methylglukosid			Tetramethyl-methylglukosid		
	°C	n_D	$[\alpha]_D^{20}$	°C	n_D	$[\alpha]_D^{20}$
K. Hess u. F. Neumann	20	1,45735	—	20	1,44156	—
K. Hess u. D. Grigorescu	20	1,45743	+ 58,2°	20	1,44216	+ 82,8°
	16	1,45892	—	16	1,44384	—
N. W. Haworth H. Machemer[1]	?	1,4570	—	13	1,4456	—
				20	1,4426	—
				20	1,4430[2]	—
J. C. Irvine u. Hirst[3]	?	1,4583	+ 63,0°			

1. Journ. chem. Soc. London, 1932, 2276; 2281.
2. F. J. Averill und E. S. Peat, Journ. chem. Soc. London 1938, 1247.
3. Journ. chem. Soc. London, 1922, 1221/1222; vgl. auch E. Berner und F. Melhus, B 66, 1338 (1933).

10. Vgl. Anm. 4 auf Seite 5.

neben Tetramethyl- und Trimethyl-Glukose bis zu 35—43% Dimethylglukose liefert. K. Hess und F. Neumann, sowie auch andere Autoren,[11] haben festgestellt, daß der Brechungsindex der Methylhexosen von der Zahl der Methoxyl-Gruppen in dem Sinne abhängt, daß mit fallendem Methoxylgehalt der Brechungsindex zunimmt. In einer Fraktion, die neben Trimethyl-methylglukosid auch Dimethyl-methylglukosid enthält, wie es bei den mittleren Fraktionen stets der Fall ist, wird daher der Gehalt an Tetramethyl-methylglukosid infolge des mindermethylierten Anteils refraktometrisch stets falsch bestimmt und kann durch Kompensation völlig verdeckt werden.

Um nach der Haworth'schen Methode Endgruppen in Polysacchariden zu ermitteln, muß man Tetramethyl-methylglukosid daher schon wirklich „abtrennen" und gewichtsmäßig bestimmen.

Grundsätzlich ist die Trennung binärer homozeotroper Gemische auf Grund der Verschiedenheit in der Zusammensetzung der dampfförmigen und kondensierten Phase möglich,[12] aber der Erfolg einer quantitativen Trennung solcher Gemische durch Destillation hängt in erster Linie von der Wirksamkeit des verwendeten Destillierapparates ab.

Bei Angabe eines Verfahrens zur quantitativen Abtrennung einer Komponente durch fraktionierte Destillation, das Anspruch auf eine Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Komponente erhebt, ist es unerläßlich, die optimalen Bedingungen für diese Fraktionierung herauszuarbeiten und für eine Reproduktion der Versuche die Destilliervorrichtung maßgerecht anzugeben. Bei einer gut wirkenden Kolonne muß die leichter flüchtige Komponente des Gemisches zu 100% in der 1. Fraktion vorhanden sein, wenn diese Fraktion kleiner gewählt wird, als dem Anteil der Komponente im Gemisch entspricht (Fraktionierungsfaktor gemäß Tabelle 2. < 1).

Nachdem F. J. Averill und E. S. Peat nunmehr Beispiele für die Trennung von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid in Kunstmischungen näher angegeben haben, bei denen sie sich offenbar auch der Destilliervorrichtung von N. W. Haworth und H. Machemer bedient

11. J. C. Irvine, H. Pringsheim und A. F. Skinner, B 62 2377 (1929) Dimethyl-methylglukosid $n_D = 1{,}4738$.

12. Trimethyl-methylglukosid: Sdp. 70° (Oelbad 83°), 2×10^{-3} mm; Tetramethyl-methylglukosid: Sdp. 50° (Oelbad 58°), 2×10^{-3} mm; beide Präparate zum Vergleich in demselben Kolben destilliert.

haben, ergeben sich jetzt aus den mitgeteilten Zahlen Anhaltspunkte für die Wirksamkeit dieser Destilliervorrichtung. Es wurde aus sechs von F. J. Averill und E. S. Peat angegebenen Fraktionierungsversuchen[13] mit Hilfe der von K. Hess und F. Neumann ermittelten Eichkurve[14] zur refraktometrischen Bestimmung von Tetramethyl-methylglukosid in Gemischen mit Trimethyl-methylglukosid der Gehalt an Tetramethyl-methylglukosid jeweils in der 1. Fraktion aus dem von F. J. Averill und E. S. Peat angegebenen Brechungsindex berechnet und mit dem Gehalt verglichen (in Tabelle 2, Spalte 5), der vorhanden sein müßte, wenn die in der Ausgangsmischung vorhandene Menge Tetramethyl-methylglukosid mit bester Wirksamkeit in die 1. Fraktion übergegangen wäre. Aus Tabelle 2, Versuch Nr. 1 und 4 geht hervor, daß die flüchtige Komponente des Gemisches bei einem Fraktionierungsfaktor < 1 keineswegs zu 100% in der 1. Fraktion vorhanden ist. Eine Ausnahme macht einzig Versuch Nr. 2. Auch dann, wenn die erste Fraktion größer als dem entsprechenden Anteil an Tetramethyl-methylglukosid gewählt wird (Fraktionierungsfaktor > 1), bleibt die Zusammensetzung dieser Fraktion erheblich hinter dem theoretisch zu erwartenden Wert zurück und schwankt außerdem. Alle diese Erfahrungen stimmen mit den Angaben von K. Hess und F. Neumann bestens überein.

Die von N. W. Haworth und Mitarbeitern benutzte Destilliervorrichtung genügt also keineswegs den Anforderungen, die man für die Reproduzierbarkeit einer quantitativen Abtrennung von Tetramethyl-methylglukosid gemäß den oben angeführten Aussagen von N. W. Haworth und H. Machemer stellen muß. Ausschließlich auf diese Feststellung bezog sich die Kritik von K. Hess und F. Neumann, die dementsprechend durch die Versuche von F. J. Averill und E. S. Peat[15] nicht nur nicht widerlegt, sondern in vollem Umfange bestätigt wird.

Es ist durchaus vorauszusehen, daß die Schwierigkeiten steigen, wenn man ternäre Gemische dieser Art, wie sie bei Verwendung nicht vollständig methylierter Polysaccharide stets anfallen, trennen will.

---

13. l. c. S. 1245, 1246.
14. l. c. S. 718; man vgl. das dort angegebene Beispiel.

Tabelle 2.

Wirksamkeit der von N. W. Haworth und Mitarbeitern benutzten Fraktionenvorrichtung, ermittelt aus Versuchen von F. J. Averill und E. S. Peat bei der Abtrennung von Tetramethyl-methylglukosid aus Gemischen mit Trimethyl-methylglukosid.

Versuch Nr.	Bruchteil der 1. Fraktion vom Gesamtgemisch	%-Tetra* im Gemisch	%-Tetra in der 1. Fraktion gefunden	%-Tetra in der 1. Fraktion berechnet	Fraktionierungsfaktor
1	0,0775	0,1	72	100	0,775
2	0,45	1,0	100	100	0,45
3	1,37	0,88	19	64	1,56
4	2,13	6,0	73	100	0,355
5	3,70	0,55	10,6	15	6,75
6	6,02	3,4	34	56,5	1,77

* Tetra = Tetramethyl-methylglukosid.

Im Anschluß an die Ausführungen von F. J. Averill und E. S. Peat geben E. L. Hirst und G. T. Young[16] eine Verbesserung des Verfahrens von N. W. Haworth und H. Machemer an, die darin besteht, daß neben dem Brechungsindex auch noch der Drehwert der Fraktionen zur Beurteilung des Gehaltes an Tetramethyl-methylglukosid bestimmt wird. Es wird nicht bezweifelt, daß die Heranziehung des Drehwertes für exakte Bestimmungen wegen der erheblichen Unterschiede der Brechungsindixes der α- und β-Formen[16] wertvoll und dann sogar unerläßlich ist, wenn nicht immer unter denselben Bedingungen glukosidifiziert wurde. Die von E. L. Hirst und G. T. Young angegebenen n_D-$[\alpha]_D$-Kurven sind indessen recht ungenau; die von der englischen Schule bestimmten Werte für Brechungsindex und Drehwert fallen im übrigen teilweise sehr erheblich aus diesen Kurven heraus.[17] Auch gegenüber diesen Bemühungen sei auf

15. l. c.

16. Vgl. bereits K. Hess und F. Neumann l. c. Seite 718 Tabelle 7.

17. Z. B. nach J. C. Irvine und E. L. Hirst (Journ. chem. Soc. London 1922 1221/1222) für 2, 3, 6-Trimethyl- · -methylglukosid n_D 1,4583 bei $[\alpha]_D^{20^\circ} = +63^\circ$, während in der Kurve von E. L. Hirst und G. T. Young diesem Brechungsindex ein Drehwert von $[\alpha]_D^{20^\circ} = +89^\circ$ zugeordnet wird.

die vorangehenden Ausführungen hingewiesen: Es kommt im Rahmen der Haworth'schen „Endgruppen"-Methode gar nicht auf eine mehr oder weniger exakte Bestimmung von Tetramethyl-methylglukosid in *Kunstmischungen* durch den Brechungsindex an, sondern auf die Angabe einer zuverlässigen Fraktionierungsmethode, um Tetramethyl-methylglukosid aus Glukosidmischungen der Polysaccharide vollständig von den minder-methylierten Zuckern abzutrennen und gewichtsmäßig zu erfassen.

III. Die Einwände von Haworth's Mitarbeitern gegen die Methode von Hess und Neumann.[1]

Die Einwände von Haworth's Mitarbeitern gegen die Vorschläge von K. Hess und F. Neumann zur Bestimmung der Endgruppe in Polysacchariden beziehen sich auf folgende Punkte: 1. Die Unvollständigkeit der Phosphorylierung der Methylzucker durch Phosphoroxychlorid-Pyridin, 2. eine angeblich unvollkommene Abtrennung des Tetramethyl-methylglukosides aus Gemischen mit mindermethylierten Zuckern durch Destillation über Natrium, 3. die Verluste an Tetramethyl-methylglukosid beim Abdestillieren der Lösungsmittel.

Zu 1. K. Hess und F. Neumann trennen die nach der Phosphorylierung noch nachgebliebenen Anteile an Trimethyl-methylglukosid durch wiederholte Destillation über metallischem Natrium nachweislich vollständig ab. Die durchaus bewußte,[2] übrigens nur geringfügige Unvollständigkeit der Phosphorylierung beeinträchtigt das Ergebnis der Endgruppenbestimmung überhaupt nicht, da die bei der wiederholten Destillation über Natrium entstehenden Verluste bestimmt und berücksichtigt werden.

Zu 2. Voraussetzung für eine quantitative Abtrennung der mindermethylierten Zucker ist selbstverständlich die Befolgung der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann. Dies tun aber F. J. Averill und E. S. Peat nicht,[3] wenn sie zur Nachprüfung dieser Abtrennung eine Mischung von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid über Natrium am Rückfluß erhitzen und die in gewissen Zeitabständen entnommenen Destillationsproben auf die Anwesenheit von Trimethylmethylglukosid prüfen. Man muß vielmehr gemäß der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann die Zuckermischung nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß über Natrium in Gegenwart von Aether oder Benzol *wiederholt* über jedesmal erneuerten Natriumschnitzeln destillieren. Arbeitet man in dieser Weise, dann macht es keine Schwierigkeiten, Tetramethyl-methylglukosid von dem mindermethylierten Anteil zu trennen.[4] Uebrigens läßt sich die Zahl der Destil-

1. J. C. Irvine und E.L. Hirst; F. J. Averill und E.S. Peat.
2. Vgl. bes. auch E. Leckzyck B **71** 831 Tafel 1 (1938).
3. l. c. Seite 1247.
4. Vgl. auch K. Freudenberg und H. Boppel B **71** 2509 (1938).

lationen über Natrium noch einschränken, wenn das Endgruppenpräparat vor der Destillation in der benzolischen Lösung längere Zeit (16 Stdn.) über Natriumschnitzeln bei Raumtemperatur stehen bleibt.[5]

Zu 3. Nach E. L. Hirst und G. T. Young[6] sollen auf Grund von Versuchen an Kunstmischungen sehr beträchtliche Mengen von Tetramethyl-methylglukosid beim Abdunsten von Pyridin-Wasser aus dem Phosphorylierungsgemisch in das Destillat mit übergehen (die Hälfte an zurückgewonnenem Tetramethyl-methylglukosid). Die Autoren entziehen derartigen Destillaten mit Benzol 34% des der Kunstmischung zugesetzten Anteils (10%) an Tetramethyl-methylglukosid.

K. Hess und F. Neumann haben zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit ihres Verfahrens den Trennungsgang an künstlichen Gemischen von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid mit zunehmendem Mischungsverhältnis durchgeführt und festgestellt, daß bei einem Mischungsverhältnis von 10 000 : 1 Tetramethyl-methylglukosid noch nachgewiesen werden kann. Diese Feststellung genügte durchaus im Rahmen der zunächst gestellten Frage, ob in der Cellulose überhaupt eine Endgruppe vorhanden ist oder nicht, durchaus, nachdem von H. Staudinger damals Kettenlängen von 1000 bis 2000 angegeben worden waren. Die bei diesen Probeversuchen an Kunstmischungen von K. Hess und F. Neumann bzw. E. Leckzyck[7] ermittelten *Gesamt*verluste betrugen etwa 10—52% der zugesetzten Menge an Tetramethyl-methylglukosid, so daß also der unvermeidliche Verlust beim Abdunsten von Wasser-Pyridin aus dem Phosphorylierungsgemisch nur ein Bruchteil dieser Beträge ausgemacht hat. Es ist nicht zu übersehen, wie E. L. Hirst und G. T. Young die Destillation im einzelnen durchgeführt haben. Um das beim Abdunsten der Lösungen auftretende starke Schäumen zu verhindern, haben K. Hess und F. Neumann bei der Destillation etwas Xylol zugesetzt. Es wurde zur Vermeidung von Verlusten durch Schäumen bzw. Verspritzen neuerdings auch mit bestem Erfolg die Flüssigkeit in den Siedekolben während der Destillation allmählich nachgeführt, so daß sich immer nur kleine Mengen Flüssigkeit im Siedekolben befanden.

5. Vgl. Seite 21 Tabelle 5.
6. l. c. Seite 1252.
7. B 71 831 Tafel 1 (1938).
8. Vgl. Versuchsteil Viskose-Seide.

IV. Über die Verluste an Tetramethyl-methylglukosid bei der Endgruppenbestimmung nach K. Hess und F. Neumann.

Ist in einem Polysaccharid eine Endgruppe nachgewiesen, so sind bei der quantitativen Bestimmung die unvermeidlichen Verluste an Tetramethyl-methylglukosid am zuverlässigsten insgesamt zu ermitteln durch einen Trennungsversuch an einer Kunstmischung, deren Mischungsverhältnis größenordnungsmäßig dem Endgruppengehalt des Polysaccharides entspricht. Darüber hinaus wurden die Verluste für die wesentlichen Operationen (Abdunsten von Petroläther-Äther und Abdunsten von Wasser-Pyridin) auch im einzelnen bestimmt, um den Gesamtverlust so niedrig wie möglich gestalten zu können. Bei den Verlusten handelt es sich um Abdampfverluste (aus wässerigen und nicht wässerigen Lösungen) und um mechanische Verluste. Die mechanischen Verluste treten beim vorsichtigen Arbeiten so stark zurück, daß sie vernachlässigt werden können. Dagegen erreichen die Abdampfverluste bei großen Mengen Lösungsmittel und kleinen Mengen Tetramethyl-methylglukosid, trotz des kleinen Partialdruckes des Zuckeräthers, sehr beträchtliche Werte, die dadurch bedingt sind, daß sich im Verhältnis zur gelösten Menge eine große Menge im Dampfraum befindet, d. h. die Abdampfverluste hängen von dem Mengenverhältnis Tetramethyl-methylglukosid im Dampfraum : Tetramethyl-methylglukosid in Lösung, bzw. von der in der Zeiteinheit vergasten Lösungsmittelmenge ab.

Die prozentualen Verluste (y) ergeben sich aus der Gleichung:

$$y = \frac{x' \cdot t \cdot 100}{x} \qquad (1)$$

wobei x die gelöste Menge an Tetramethyl-methylglukosid, x' die Menge an Tetramethyl-methylglukosid im Dampfraum und t die Destillationsdauer bedeuten.

Gemäß der direkten Abhängigkeit von x' von der gelösten Menge: $x' = a + b\,x$, worin a und b die Abhängigkeit von Raum und Temperatur darstellen, ergibt sich:

$$y = \frac{a \cdot t \cdot 100}{x} + b \cdot t \cdot 100 \qquad (2).$$

Werden bei den Abdampfversuchen Kolbenraum (bzw. Lösungsmittelvolumen), Versuchsdauer und Temperatur konstant gehalten ($a \cdot t \cdot 100 = A$, $b \cdot t \cdot 100 = B$), so vereinfacht sich die Gl. (2) zu:

$$y = \frac{A}{x} + B \qquad (3).$$

Bei gleichen Arbeitsbedingungen ändern sich die Abdampfverluste mit der gelösten Menge hyperbolisch (vgl. Abb. 1), d. h. mit zunehmender Menge nähern sich die prozentualen Verluste asymptotisch einem konstanten Wert (B) und erreichen bei abnehmender Menge unterhalb eines gewissen Grenzwertes 100.

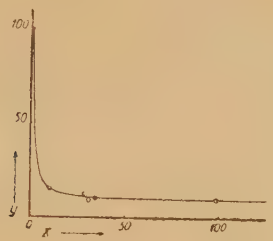

Abbildung 1.

Abhängigkeit der prozentualen Verluste (y) von der Menge Tetramethyl-methylglukosid (x) in 1000 ccm Petroläther (die ausgezogene Kurve entspricht der berechneten Hyperbel).

Petrolätherlösung. Zur Prüfung dieser Abhängigkeit der prozentualen Verluste von der eingewogenen Menge Tetramethyl-methylglukosid wurden die in der Tabelle 3 angegebenen Versuche durchgeführt, Lösungsmittel jeweils 1 Liter Petroläther (Sdp. 30° bis 50°), Destillationsdauer 1½ Stdn., Kolbengröße 1,5 L. Für die Berechnung von y gemäß Gl. (3) ergibt sich aus diesen Versuchen A = 62 und B = 9. Aus Abb. 1 bzw. Tabelle 3 geht hervor, daß die Grenze der faßbaren Mengen an Tetramethyl-methylglukosid bei dem Petroläther bei ungefähr 0,68 mg liegt und daß der experimentell ermittelte konstante Verlust oberhalb von etwa 20 mg Einwage etwa 10% beträgt.

Tabelle 3.

Bestimmung der prozentualen Verluste (y) an Tetramethyl-methylglukosid beim Eindunsten der Petrolätherlösungen (1 Liter), bei Verwendung eines Destillationsaufsatzes in Abhängigkeit von der Menge der gelösten Substanz (x).

Versuch Nr.	x	y gefunden	y berechnet
1	98,4	9,9	9,6
2	33,8	10,1	10,8
3	30,8	9,1	11,0
4	28,0	12,8	11,2
5	10,0	15,0	15,2

Es wurde noch der Einfluß von Unterdruck zur Entfernung letzter Lösungsmittelanteile aus dem Kolbenrückstand sowie der Einfluß eines Destillationsaufsatzes geprüft. In Tabelle 4 sind die Verluste bei Anwendung eines Wasserstrahlvakuums nach Abdestillieren der Hauptmenge Petroläther wiedergegeben. Dabei ergibt sich A = 179 und B = 27,3. Die Grenze der faßbaren Mengen an Tetramethyl-methylglukosid liegt bei 2,5 mg, und der experimentell ermittelte konstante Verlust oberhalb von etwa 20 mg Einwage beträgt etwa 33%. Es empfiehlt sich daher, die Petrolätherlösung nur bis auf einige ccm bei normalem Druck abzudestellieren, die Restlösung unter Nachspülen mit Benzol in das Mikrodestilliergefäß überzuführen und vor Zugabe der Natriumschnitzel (wiederum bei Normaldruck) abzudestillieren.

Tabelle 4.

Abdampfverluste entsprechend Tabelle 3 (aber ohne Destillationsaufsatz) bei Verwendung von Vakuum zur Entfernung der Lösungsmittelreste.

Versuch Nr.	x	y gefunden	y berechnet
1	77,8	34,7	29,6
2	24,6	31,2	34,6
3	10,6	44,2	44,2

Nach Tabelle 5, Versuch Nr. 4 und 5, erniedrigt sich der Wert von y bei Verwendung eines Destillationsaufsatzes (Widmer-Kolonne) um 4.

Tabelle 5.

Versuchsbedingungen bei den Abdampfversuchen der Petrolätherlösungen.

Versuch Nr.	Einwage an Tetra-methyl-methyl-glukosid in mg	Einwage an Tri-methyl-methyl-glukosid in mg	Eindunst-dauer in Stdn.	Zahl der Destilla-tionen über Na-Schnit-zeln*	Zurück-gewonnene Menge an Tetra-methyl-methyl-glukosid in mg	%-OCH_3	Verlust %	Bemerkungen
1	10,6	—	3	1	5,9		44,2	Die Petrolätherreste durch Anlegen von Wasserstrahlvakuum ½ Stunde bei 40° Badtemperatur entfernt.
2	24,6	—	3	1	16,4	60,7	31,2	
3	26,9	—	6	1	15,9		35,2	
4	77,8	218,8	1½	4	50,8	60,6	34,7	
5	27,4	—	2	1	23,5		14,2	Ohne Unterdruck.
6	27,7	101,0	2	3**	23,6		14,8	
7	10,0	—	1½	3	8,5		15,0	Ohne Unterdruck mit Destillationsaufsatz.
8	28,0	—	1¼	1	24,4	60,6	12,8	
9	30,8	—	1½	1	28,0	60,8	9,1	
10	33,8	99,0	1½	3	30,4	60,6	10,1	
11	98,4	413,0	1¾	5	88,8		9,9	

* Unter Berücksichtigung des konstanten Destillationsverlustes.

** Das Präparat wurde 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen und dadurch ein konstanter Destillationsverlust gleich nach der 2. Destillation erhalten.

Wasser-Pyridin-Lösungen. Die Abdampfverluste bei der Wasser-Pyridin-Mischung (Phosphorylierung) ergeben sich aus dem Gesamtverlust bei den Versuchen an Kunstmischungen aus Trimethyl- und Tetramethyl-methylglukosid durch Abzug der beim Abdunsten der Aether-Petrolätherlösung entstandenen Verluste. Diese Differenz enthält dann allerdings noch die mechanischen sowie die beim Konzentrieren der ätherischen Lösung nach der Vorfällung der Phosphate entstandenen Verluste.

Nach den in Tabelle 6 zusammengestellten Versuchsergebnissen (Nr. 1 und 2) beträgt der Verlust beim Abdampfen der Wasser-Pyridin-Lösung 19,8 bzw. 18,0%. Man kann daraus gemäß Gl. (3) schätzen, daß die Grenze der faßbaren Mengen an Tetramethyl-methylglukosid bei ungefähr 1,1 mg liegt und daß der experimentell ermittelte konstante Verlust oberhalb von etwa 20 mg Einwage etwa 18,9% beträgt.

Tabelle 6.

Trennungsversuche an Kunstmischungen der Methylglukoside zur Ermittlung des Abdampfverlustes der Wasser-Pyridin-Lösungen (bei Versuch 3 Methanol-Pyridin).

Versuch Nr.	Einwage an Tetra.[1] in mg	Einwage an Tri.[2] in mg	Zahl der Destill. über Na.	Zurückgewogene Menge Tetra. in mg	%-OCH_3	Gesamtverlust %	Verlust beim Abdampfen von W.-Pyr. bzw. Meth.-Pyr.[3] %
1	101,0	17,0	3	72,9	60,3	28,0	19,8
2	21,0	15,0	3	15,5	60,5	26,2	18,0
3	103,0	14,0	4	78,4	60,5	24,0	15,4

1. Tetra. = Tetramethyl-methylglukosid.
2. Tri. = Trimethyl-methylglukosid.
3. Berechnet aus Gesamtverlust durch Abzug von 10% Abdampfverlust der Petrolätherlösung.

Um den Abdampfverlust nach der Phosphorylierung noch herabzusetzen, wurde ein Trennungsversuch an Kunstmischungen der beiden Glukoside durchgeführt, wobei anstatt Wasser Methanol als Verdünnungsmittel vor der Neutralisation mit Baryt verwendet wurde. Die Verluste lassen sich dadurch gemäß Versuch Nr. 3 der

Tabelle 6 auf 15,4% herabsetzen. Außerdem bietet die Verwendung von Methanol statt Wasser noch den Vorteil, daß die Flüssigkeiten beim Eindunsten nicht stark schäumen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß man zur Herabsetzung des Gesamtverlustes bei der Endgruppenbestimmung nach K. Hess und F. Neumann den Phosphorylierungsansatz, nach der Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids mit Wasser, mit Methanol statt Wasser verdünnt[1] und daß man beim Abdunsten der Petroläther- bzw. Aether-Lösungen unter Vermeidung von Unterdruck mit einem Destillationsaufsatz arbeitet.

---

1. Vgl. Versuchsteil Viskose-Seide.

V. Anwendung der „Endgruppen"-Methode von Hess und Neumann für die Ermittlung der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern und anderen chemischen Einwirkungen.

Bei Anwendung der verfeinerten Methode[1] zur Untersuchung der „Endgruppe" der Cellulose sind K. Hess und F. Neumann[2] darauf aufmerksam geworden, daß bereits recht milde Vorbehandlungen, wie sie z. B. bei den technischen Arbeitsgängen zur Reinigung der Faser üblich sind (Bleiche, Beuche) hydrolytische und oxydative Wirkungen auf Cellulose[3] ausüben, die im Laufe des Analysenganges zur Bildung von Tetramethylglukose sowie von methylierten Oxysäuren führen. Ähnliche Wirkungen treten im Laufe der zur Durchführung der Endgruppenbestimmung notwendigen Reaktionen wie bei Methylierung der Faser (Dimethylsulfat-Natronlauge) durch Luftsauerstoff auf. Diese Einflüsse erschweren die Untersuchung des Endgruppengehaltes der natürlichen Cellulose. Sie beschränken die Wahl der für derartige Bestimmungen geeigneten Präparate auf die natürlichen, unbehandelten Fasern und machen besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Durchführung der Endgruppenbestimmung notwendig (Luftausschluß).

Die Zielsetzung in der Anwendung der Methode ist damit aber eine zweifache geworden, indem neben der Untersuchung des Endgruppengehaltes in unvorbehandelten, natürlichen Fasern die Methode auch zur Ermittlung der Zusammensetzung von Cellulose-Präparaten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern und sonstigen chemischen Reaktionen herangezogen werden kann. Da die chemisch unangegriffene, natürliche Cellulose bei der Endgruppenbestimmung keine Tetramethylglukose liefert, so stellt die bei den vorbehandelten Präparaten ermittelte Menge an diesen Zuckeräthern bzw. an Oxydationsprodukten ein zuverlässiges Maß für die Faserschädigung bzw. für den Celluloseabbau dar. Eine derartige

1. K. Hess und F. Neumann B **70** 721 (1937).
2. B **70** 728 (1937).
3. l. c. S. 730.

quantitative, chemische Kennzeichnung war bisher nicht möglich, indem ältere Vorschläge wie Kupfer- und Jodzahl-Bestimmung sich hierfür nicht als geeignet erwiesen haben.[4]

In diesem Zusammenhang sind die oben angeführten Versuche von K. Hess und F. Neumann nur in beschränktem Umfange heranziehbar, da sie z. T. unter anderen Voraussetzungen angestellt worden waren. Es wurden daher weitere Versuche durchgeführt, bei denen die „Endgruppen"-Methode auf vorbehandelte Cellulosepräparate unter möglichst quantitativer Erfassung der aus den angegriffenen Glukosegruppen hervorgegangenen Reaktionsprodukte zur Anwendung kam. Von den früheren Versuchen wurden vergleichsweise nur diejenigen herangezogen, bei denen sich noch nachträglich die im Vorhergehenden diskutierten Fehlerkorrekturen anbringen ließen. Diese Versuche lassen einen Vergleich mit anderen Eigenschaften der verwendeten Cellulosepräparate zu und sollen einen ersten Beitrag für eine systematische Untersuchung der Zusammensetzung von Cellulosefasern durch die „Endgruppen"-Methode in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern sowie chemischen Reaktionen allgemein darstellen.

Während sich bei den unbehandelten Fasern ein Endgruppengehalt praktisch nicht feststellen läßt,[5] und sich dementsprechend wegen der fehlenden oder sehr geringen Mengen an Endgruppen die Fehlerbetrachtung auf eine Feststellung der unteren Grenze der Nachweisbarkeit von Tetramethylglukose im Gemisch mit Trimethylglukose beschränkt, ist im Falle der vorbehandelten Cellulosefasern infolge des in mehr oder weniger großer Menge aufretenden Endgruppenpräparates zur Ermittlung absoluter Werte eine genaue Verlustbestimmung notwendig. Dabei gelten für die Bestimmung der durch die Vorbehandlung der Fasern entstandenen Menge Tetramethylglukose die Überlegungen auf Seite 18. Die Oxydationsprodukte werden insofern erfaßt, als sie keine phosphorylierbaren OH-Gruppen besitzen. Die Bildung von phosphorylierbaren Zuckerabbauprodukten aus den oxydativ veränderten Glukosegruppen des Cellulosemoleküls ist nicht wahrscheinlich, da im Laufe der Endgruppenbestimmung Gelegenheit gegeben ist, daß freie OH-Gruppen vor der Phosphorylierung methyliert werden (Behandlung mit Dimethylsulfat-Natronlauge und Glukosidifizierung mit Methanol-Salz-

4. Siehe Anm. 6 auf Seite 6.
5. K. Hess und F. Neumann B **70** 732 Tabelle 1 (1937).

säure). Dem entspricht es, wenn nach E. Leckzyck ein aus der oxydativ veränderten Gruppe hervorgegangenes Spaltstück im Endgruppenpräparat als Methylester[6] auftritt. Die Verluste oxydativ veränderter Anteile bei der Endgruppenbestimmung werden sich voraussichtlich in ähnlichen Grenzen halten, wie die Verluste an Tetramethylglukose.

Das saure Oxydationsprodukt wird nach der Verseifung des über Natrium destillierten (bis zur Konstanz) Endgruppenpräparates durch Titration bestimmt. Bei den Versuchen von K. Hess und F. Neumann ist diese Bestimmung noch nicht durchgeführt worden, so daß bei den hier vergleichsweise herangezogenen Versuchen die betreffende Korrektur (vgl. Seite 27) unberücksichtigt bleiben muß. Diese Vernachlässigung spielt keine besondere Rolle, da in diesen Fällen die Endgruppenmenge an sich nur gering ist und außerdem noch Tetramehtyl-methylglukosid enthält.

Bei der näheren Untersuchung der Endgruppenpräparate aus Fasern verschiedener Vorbehandlung vor und nach der Destillation über Natrium stellte sich heraus, daß in den Präparaten neben Tetramethyl-methylglukosid und dem Methylester des sauren Oxydationsproduktes noch kleine Mengen an methoxylfreien, wasserunlöslichen Bestandteilen vorhanden sein können,[7] die bei dem Arbeitsgang der Bestimmung bis in das Endgruppenpräparat mit durchgeschleppt wurden und die noch der Fett-Wachs-Phase der Fasern entstammen. Diese Bestandteile verursachen einen Mindergehalt an Methoxyl im Endgruppenpräparat. Um sie zu entfernen, ist es notwendig, das Präparat vor bzw. nach der Destillation mit kleinen Mengen Wasser aufzunehmen und von den unlöslichen Bestandteilen abzufiltrieren. Liegt nur eine sehr kleine Menge an Endgruppe vor, so wird auf diese Abtrennung zweckmäßig verzichtet und der Anteil an reinem Tetramethyl-methylglukosid (bzw. Oxydationsprodukt) aus dem Methoxylgehalt nach der Mischungsregel ermittelt, wobei in erster Näherung angenommen wird, daß das Oxydationsprodukt dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Methylglukosid (was aber wahrscheinlich nicht zutrifft[8]).

In wieweit es zulässig ist, den Gehalt an Tetramethylglukose bzw. an Oxydationsprodukten in dem Spaltzuckergemisch vorbehan-

6. B **71** 836 (1938).
7. Vgl. Versuchsteil Ramie C II.
8. Vgl. E. Leckzyck B **71** 834 (1938).

delter Cellulosefasern als ein Maß für eine mittlere Kettenlänge zu deuten, muß zunächst dahingestellt bleiben. Nachdem für zahlreiche Beispiele von Substitutionsreaktionen an Cellulosefasern eine micellar-heterogene Reaktionsweise erwiesen worden ist,[9] ist wahrscheinlich, daß auch die in Frage stehenden Reaktionen bei der Faservorbehandlung heterogen verlaufen und daß durch die Endgruppenbestimmung erfaßte Reaktionsprodukte eher Reaktionen an Grenzflächen (innere und äußere Oberfläche) als der mehr oder weniger gleichmäßig erfaßten Fasermasse entstammen. In diesem Falle hätte es wenig Sinn, den Gehalt an Tetramethylglukose als eine mittlere Kettenlänge zu deuten.

Unsicher bleibt ferner, wie gegebenenfalls die ermittelte Menge an saueren Oxydationsprodukten für die Endgruppenbestimmung bewertet werden muß. Erfolgt die Oxydation an einer mittelständigen oder an einer endständigen Glukosegruppe, dann ist der Betrag an Oxydationsprodukten dem an Tetramethylglukose für die Ermittlung der mittleren Kettenlänge zuzurechnen. Erfolgt die Oxydation an der aldehydischen Glukosegruppe, dann kann der Betrag an Oxydationsprodukt vernachlässigt werden.

Es ist wahrscheinlich, daß bei den oxydativen Einwirkungen alle drei Fälle gleichzeitig eintreten, so daß man ⅔ des Gehaltes an Oxydationsprodukt in Rechnung zu stellen hätte.

Trotz dieser Schwierigkeiten, auf die ausdrücklich hingewiesen sei, soll zunächst im Rahmen der üblichen Betrachtungsweise die Deutung der durch die „Endgruppen"-Methode erfaßten Reaktionsprodukte als Ausdruck für eine mittlere Kettenlänge beibehalten werden, da hierdurch der Vergleich mit anderen Eigenschaften, wie z. B. mit der Viskosität ermöglicht wird, die bekanntlich ebenfalls für die Bestimmung der mittleren Kettenlänge eines Cellulosepräparates herangezogen wird.

Versuchsergebnisse. Es wurden zunächst die Einflüsse von solchen Vorgängen an Cellulosefasern auf die Entstehung von Endgruppen untersucht, die bei der Vorbereitung von Fasern für wissenschaftliche und technische Zwecke besonders oft Anwendung finden: 1. Milde aber erschöpfende Beuche bei Ausschluß von Luftsauerstoff; 2. die bei der Reinigung und Endgruppenbestimmung notwendigen Alkalibehandlungen (Beuche und Methylierung) bei Gegenwart von Luftsauerstoff; 3. Arbeitsgänge bei der Herstellung handelsüblicher

9. K. Hess und C. Trogus, Ph. Ch. (B) 15 157 (1932).

Ramie. Außer diesen mehr oder weniger oberflächlichen Einflüssen auf Cellulosefasern wurde 4. noch die Wirkung tiefergreifender Änderungen, wie sie bei der Umfällung von Cellulose aus alkalischer Lösung auftreten, durch Endgruppenbestimmung an Viskose-Seide untersucht.

Zu 1. Die Beuche wurde an handelsüblichem Baumwoll-Kardenband, das zur Entfernung der Fett-Wachs-Phase zunächst erschöpfend am Soxleth mit Benzol-Alkohol (60 : 40) extrahiert worden war, durch 10malige Behandlung (bis Lauge farblos) mit 2%iger NaOH bei 95° in Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Der Einfluß der Beuche wurde durch Vergleich des Endgruppengehaltes derartig vorbehandelter Fasern mit dem[10] der Ausgangsfasern festgestellt, denen ausschließlich nur Fett-Wachs entzogen war.

Zu 2. Zur Bestimmung des Lufteinflusses wurden Beuche und Methylierung bei demselben Kardenband bei Luftgegenwart unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt.[11]

Zu 3. Um den Einfluß bei der Herstellung der technischen Ramie festzustellen, wurde der Endgruppengehalt von Ramie C II der ersten deutschen Ramiegesellschaft Emmedingen in Baden mit dem Ergebnis der Endgruppenbestimmung an völlig unvorbehandeltem Ramie-Bast verglichen, dem die begleitenden Kohlenhydrate durch eine erschöpfende Beuche unter Ausschluß von Sauerstoff entzogen waren.[12]

Zu 4. Zur Bestimmung des Einflusses der Arbeitsgänge bei der Viskose-Seide-Herstellung wurde eine in dankenswerter Weise vom Werk Wolfen der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellte Viskose-Kunstseide aus Fichtenholzzellstoff benutzt, die zur Vermeidung zusätzlicher hydrolitischer Vorgänge nicht entschwefelt worden war (0,15% S).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt, wobei die oben angegebenen Gesichtspunkte für die Fehlerberechnung weitgehendst berücksichtigt sind.

Der Vergleich von Versuch 1 und 2 in Tabelle 7 zeigt, daß selbst bei bestem Luftabschluß bei Baumwoll-Kardenband mit einem End-

10. Der Endgruppengehalt wurde durch eine von Herrn E. Steurer im Laboratorium des Kaiser-Wilhelm-Instituts (Abt. Hess), Berlin-Dahlem, durchgeführte Bestimmung festgestellt.

11. K. Hess und F. Neumann B 70 732, Tabelle 1 (1937).

12. Die Bestimmung wurde von Herrn K. Ph. Jung im Laboratorium des Kaiser-Wilhelm-Instituts (Abt. Hess), Berlin-Dahlem, durchgeführt.

	Scheinbare Kettenlänge aus $[\eta]$ Km = $11 \cdot 10^{-4}$	Kettenlänge aus $[\eta]$: Kettenlänge aus Endgruppengehalt
	762	~ 1/4
	646	~ 1/2
	276	~ 1/3
	744	~ 1/6
	—	—
	266	~ 1/2
	919	~ 1/180
	842	~ 1/10
	191	~ 1 0,8

ıst von 50%

l. c. S. 833),

gruppengehalt von 0,03% die Beuche zu einer Verdoppelung dieses Gehaltes führen kann.

Welche Beträge der von K. Hess und F. Neumann bereits qualitativ festgestellte Luftsauerstoffeinfluß bei den Operationen in alkalischem Medium annehmen kann, geht aus dem Vergleich von Versuch 2 und 3 hervor, bei denen sich der Endgruppengehalt von 0,07% auf 0,13% vermehrt.

Aus der Untersuchung an Ramiebast geht hervor, daß die natürliche, chemisch unveränderte Ramiecellulose nur einen sehr geringen oder überhaupt keinen Endgruppengehalt besitzt. Der in Tabelle 7 unter Versuch 4 angegebene Wert von 0,02% stellt höchstens einen oberen Wert für den Endgruppengehalt dar. K. Freudenberg und E. Plankenhorn haben unlängst für „vollkommen intakte ungebleichte Ramie" einen Endgruppengehalt von 0,05% gefunden. Da die Autoren bisher nähere Einzelheiten bei der Durchführung der Versuche noch nicht angegeben haben, ist es nicht zu übersehen, welche Einflüsse bei der Endgruppenbestimmung den höheren Wert für den Endgruppengehalt verursacht haben. Vermutlich ist die Methylierung bei Luftgegenwart durchgeführt worden, so daß der Wert im Vergleich mit dem oben ermittelten Einfluß des Luftsauerstoffes bei den alkalischen Operationen durchaus verständlich würde.

Der Einfluß der technischen Vorgänge bei der Faserisolierung und Reinigung der Ramie ist gemäß dem Vergleich von Versuch 4 und 6 in Tabelle 7 sehr beträchtlich. Er besteht mindestens aus einer Verzehnfachung des Endgruppengehaltes (0,02% auf 0,21%).

Die im Vorangehenden ermittelten Beträge für die Vermehrung des Endgruppengehaltes durch chemische Einflüsse sind nicht in dem Sinne zu verallgemeinern, daß z. B. die Vermehrung um 0,04% des Endgruppengehaltes durch Luftsauerstoffeinfluß (Versuch 1 und 2 in Tabelle 7) auch für andere Faserpräparate gilt. Zweifellos wird eine Verallgemeinerung in gewissen Grenzen möglich sein, aber in erster Linie vom Endgruppengehalt des Ausgangsmaterials sowie auch von den in den Fasern noch vorhandenen Mengen an Nichtcellulosestoffen abhängen. In diesem Sinne wirkt sich z. B. die Beuche bei den Versuchen von K. Hess, F. Neumann und E. Leckzyck an der Baumwolle für Standardcellulose im Endgruppengehalt überhaupt nicht aus. Dies ist entweder dadurch bedingt, daß die Cellulose durch die in der Ausgangsbaumwolle noch vorhandenen Nichtcellulose-Stoffe vor der Beuchwirkung, die nach der früheren Feststel-

lung[13] trotz der Maßnahmen zum Ausschluß von Luft auf noch letzte Spuren Luftsauerstoff in den Fasern zurückzuführen ist, geschützt wird, oder daß der Umfang des Abbaus außerhalb der durch die Methode erfaßbaren Mengen an Endgruppenpräparat liegt.

Der Endgruppengehalt steigt im Vergleich zur unangegriffenen, natürlichen Cellulose auf weit über eine Größenordnung bei der Einwirkung der Arbeitsgänge für die Herstellung von Viskose-Seide, wobei man als recht wahrscheinlich annehmen kann, daß die chemisch intakte Holzcellulose[14] ebenso wie Baumwoll- und Ramie-Cellulose praktisch keinen Endgruppengehalt erkennen läßt. Da von dem für die Herstellung der Viskose-Seide verwendeten Fichtenholzzellstoff eine Endgruppenbestimmung bisher noch nicht durchgeführt worden ist, umfaßt diese Steigerung des Endgruppengehaltes sowohl den Einfluß der Umfällungsoperationen als auch der Zellstoffherstellung aus dem Holz.

In Tabelle 8 ist zusammenfassend der Einfluß der verschiedenen Vorgänge auf die Zusammensetzung von Fasern, ausgedrückt im Vielfachen des Endgruppengehaltes des Cellulosepräparates vor der Durchführung der Reaktionen, wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß der Abbau der Fasern bei den technischen Behandlungen, die auf die Empfindlichkeit der Cellulose nur im beschränkten Maße Rücksicht nehmen, bereits beträchtliche Ausmaße erreichen kann.

Tabelle 8.

Vorgang	Betrag des Einflusses angegeben im Vielfachen d. Endgruppengehaltes des Ausgangspräparates	Ausgangspräparat	
		Endgruppengehalt in %	Scheinbarer Polymeris. Grad
Beuche und Methylierung bei Luftgegenwart	2	0,07	1400
Beuche bei Luftausschluß	2	0,03	3200
Technische Arbeitsgänge bei der Herstellung von Ramie	10	0,02	4600
Arbeitsgänge bei der Herstellung von Viskose-Seide	100	$\lesssim$ 0,01	$\gtrsim$ 10 000 (?)

13. E. Leckzyck B 71 832 (1938).

14. Eine Endgruppenbestimmung der Cellulose im Fichtenholz erscheint bisher noch nicht möglich.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen, daß der eingeschlagene Weg geeignet ist, um Cellulosepräparate in ihrer Zusammensetzung in bezug auf den Gehalt an Hydrolyse- und Oxydationsprodukten durch Bestimmung des Endgruppengehaltes zuverlässig zu charakterisieren. Es empfiehlt sich, diese Analysen-Methode auch im Falle anderer chemischer Reaktionen heranzuziehen und dabei möglichst zahlreiche Einzelvorgänge in ihrer Wirkung auf Fasern zu erfassen.

Von den für die Endgruppenbestimmung hergestellten methylierten Cellulosepräparaten wurde die Viskosität in Chloroform bestimmt und daraus unter Verwendung der von H. Staudinger und F. Reinecke[15] für Methylcellulose mit einem Methoxylgehalt von 36%—45,6% -OCH_3 für Chloroformlösung angegebenen K_m-Konstante $= 11 \cdot 10^{-4}$ die scheinbaren mittleren Kettenlängen errechnet. Die Ergebnisse sind in den drei letzten Spalten der Tabelle 7 zusammengestellt. Der Vergleich von Endgruppengehalt und Viskosität bestätigt zunächst auch für diese quantitativen Versuche die Erwartung, daß mit zunehmender Faserschädigung (Celluloseabbau) die Viskosität sinkt. Die aus dem Endgruppengehalt berechneten mittleren Kettenlängen stimmen aber in keinem Fall mit denen nach H. Staudinger aus der Viskosität errechneten überein. In der letzten Spalte der Tabelle 7 ist das Verhältnis der aus $[\eta]$ berechneten Kettenlänge zu der aus Endgruppengehalt berechneten Kettenlänge angegeben. Danach besteht überhaupt keine Proportionalität zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungsmethoden, woraus zu folgern ist, daß keine oder nur eine von den beiden Methoden zur Bestimmung der Größe des chemischen Moleküls geeignet ist. Es ist wahrscheinlich, daß sich in den Werten beider Methoden mehrere Einflüsse überlagern (z. B. Assoziation, Solvatation bei der Viskositätsbestimmung und die micellarheterogene Reaktionsweise entsprechend den Ausführungen auf S. 27 bei der Endgruppenbestimmung). Will man trotzdem die Umrechnung aus $[\eta]$ und „Endgruppen"-Gehalt auf Kettenlänge bzw. Polymerisationsgrad beibehalten, was aus Gründen der einfacheren Darstellung und aus Vergleichsgründen vielleicht zunächst noch zweckmäßig erscheint, so ist das Ergebnis nur als *scheinbare* Kettenlänge zu bezeichnen.

15. B **71** 2525 (1938).

VI. Versuchsteil.

Durchführung der Endgruppenbestimmung. Die Methylierung erfolgte nach der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann[1] in Ansätzen von je 20 g der gekämmten, kurzgeschnittenen Fasern in H_2-Atmosphäre unter Verwendung von 2 l 45%iger, entlüfteter Natronlauge und 200 ccm Dimethylsulfat.

Die Spaltung mittels 42%iger HCl, Glukosidifizierung, die Hauptrennung der mindermethylierten Anteile durch Destillation im Hochvakuum und Auskristallisieren von 2, 3, 6-Trimethylglukose, sowie die Phosphorylierung wurden in bekannter Weise durchgeführt.[2] Beim Abdunsten der Ba-Phosphorsäuresalzlösung nach der Phosphorylierung wurde das Schäumen statt durch Zugabe von Xylol durch allmähliche Zuführung der Lösung in den Abdampfkolben verhindert.

Ramie C II (technisch gebleicht).

Vorbehandlung. Die Endgruppenbestimmung wurde unmittelbar an den Ramie C II-Fasern der ersten Ramiegesellschaft Emmedingen in Baden durchgeführt.

Endgruppenbestimmung. Die Methylierung ergab eine Methylcellulose mit einem durchschnittlichen Methoxylgehalt von 42,6% in einer durchschnittlichen Ausbeute von 97,5% (auf trockene und aschefreie Substanz berechnet). Zur Spaltung wurden 110 g Methylcellulose verwendet. Einzelheiten über den Trennungsgang der Spaltzucker sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Nach der Abtrennung der Bariumsalze der Phosphate wurde die Petroläther-Lösung des Endgruppenpräparates 2 Stunden lang bei Atmosphärendruck eingedampft und, um die letzten Reste Lösungsmittel zu entfernen, noch eine halbe Stunde an dem Wasserstrahl-Vakuum bei 40° Badtemperatur angesetzt. Der Rückstand wurde durch 5malige Spülung des Kolbens mit Petroläther-Benzol (1 : 1) durch einen Tropftrichter in das Mikrodestilliergefäß über-

1. B **70** 724 (1937).
2. Hydrolyse und Glukosidifizierung: K. Hess und F. Neumann B 68 1365 (1935); Auskristallisieren von Trimethylglukose und Phosphorylierung: B **70** 726.

	Endgruppenpräparat über Na konstant destilliert	
	in mg	%-OCH_3
Ra	115,7	45,4
Ba ge sch	20,8	53,8
Vis	426,4	61,7

i. W.

geführt. Die so erhaltenen 439,5 mg Endgruppenpräparate wurden der Destillation über Na unterworfen. Vor jeder Destillation wurde jeweils 1 Stunde mit etwas Petroläther bei der 1. und 2. Destillation, mit etwas Benzol[3] bei den übrigen Destillationen am Rückfluß gekocht. (Ausbeute bei den Destillationen vgl. Tabelle 10.)

Tabelle 10.

Verhalten des „Endgruppenpräparates" der Ramie C II bei der Destillation über Natrium (2×10^{-3} mm Druck, 55—65° Badtemperatur).

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg	$-OCH_3$-Gehalt in %
439,5	0	—	—	—
	1	185,3	254,2	—
185,3	2	118,9	66,4	—
118,9	3	106,7	12,2	—
106,7	4	103,0	3,7	—
103,0	5	99,8	3,2	—
99,8	6	97,6	2,2	—
97,6	7	94,7	2,9	45,40 (statt 62,0 ber.)
Mittelwert für konstanten Verlust			3,0	

Der Gesamtverlust für 7 Destillationen ist 21 mg, so daß das Gesamtendgruppenpräparat 94,7 + 21 = 115,7 mg beträgt.

Isolierung der Verunreinigung aus dem Endgruppenpräparat und Identifizierung von 2, 3, 4, 6-Tetramethylglukose.

Da nach den früheren Erfahrungen[4] bei der Verseifung weitere Einblicke in den Charakter des Endgruppenpräparates gewonnen werden konnten, wurde auch in diesem Fall zunächst mit 5%iger, wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbad verseift. Dabei zeigte sich, daß ein Teil der Substanz als Öltröpfchen ungelöst blieb. Nach dem Neutralisieren mit Silbercarbonat wurde filtriert und das Filtrat eingedampft (Aufarbeitung des Filterrückstandes vgl. unten). Der trockene Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen, von etwas Silberchlorid filtriert und im Mikrokölbchen zweimal hintereinander sublimiert. Methoxylgehalt nur 43,83% statt 52,5%. Um die offenbar noch vorhandenen öligen Bestandteile vollends zu entfernen, wurde das Sublimat (30 mg) mit 20 ccm Wasser aufgenom-

3. Benzol hat sich als geeigneter erwiesen, um die Na-Verbindung von der Oberfläche der Schnitzel fernhalten zu können.

4. E. Leckzyck B 71 835 (1938).

men und mehrmals mit Petroläther durchgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann im ganzen 8mal mit je 20 ccm Chloroform extrahiert, wobei zur möglichsten Erfassung des Methylzuckers bei den letzten Ausschüttelungen die wässerige Lösung mit Ammonsulfat gesättigt wurde. Nach dem Trocknen der Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat, Abdunsten des Chloroforms (durch Tropftrichter im Kölbchen) und Mikrosublimation ergab sich 15,5 mg fast reine Tetramethylglukose; gef. 51,06% $-OCH_3$ statt 52,5% $[\alpha]_D^{19}$ = + 79,5° i. W. statt + 83,0°.[5]

Zur Isolierung der Fremdsubstanz wurde der obige Filterrückstand gründlich mit kaltem Chloroform ausgezogen und der Chloroformrückstand zusammen mit dem Petrolätherrückstand im Mikrokölbchen destilliert; Ausbeute 10,4 mg mit einem $-OCH_3$-Gehalt von nur 0,38%.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß das ursprüngliche Endgruppenpräparat neben Tetramethyl-methylglukosid eine methoxylfreie Substanz enthält (wahrscheinlich entstammend der Fett-Wachs-Phase), so daß in dem Endgruppenpräparat nur 73,2%[6] an Tetramethyl-methylglukosid vorliegen: 84,7 mg statt 115,7 mg.

Berechnung des Gesamtendgruppenpräparates. Da bei der Durchführung dieses Versuches die Erfahrungen über die auftretenden Verluste noch nicht bekannt waren und beim Entfernen der Lösungsmittelreste der Petrolätherlösung des Endgruppenpräparates, wie oben beschrieben ist, die Wasserstrahlpumpe angesetzt wurde, so ist gemäß den Verlustbestimmungen von Seite 18 den 84,7 mg Tetramethyl-methylglukosid 61% Verlust zuzurechnen. Diese 61% Verluste umfassen außer den Verlusten beim Abdampfen von Petroläther (33%) und beim Abdampfen von Pyridin-Wasser (18,9%) noch die, die sich aus den verschiedenen Ausbeuten der Operationen vor der Phosphorylierung ergeben. So ist mit einer Gesamtmenge von 217,2 mg Tetramethyl-methylglukosid bzw. „Endgruppe" zu rechnen.

Da das verwendete Präparat der Methylramie nur 42,6% statt 45,6% $-OCH_3$ enthält, beziehen sich die 217,2 mg „Endgruppe" nicht auf die Gesamtmenge von 110,4 g Methylcellulose, sondern nur auf 84,5 g (ber. als Trimethylcellulose[7]).

5. E. Percival, Journ. chem. Soc. London 1935 653; N. W. Haworth, C. W. Long und J. Plant 1927 2813.

6. Aus dem Methoxylgehalt nach der Mischungsregel berechnet.

7. Vgl. K. Hess und F. Neumann l. c. S. 722.

Baumwoll-Kardenband.

Vorbehandlung. 149,3 g(auf wasser- und aschefreie Fasern berechnet) kurz geschnittene Fasern wurden im Sorxleth 10 Stunden mit Benzol-Alkohol (60 : 40) extrahiert und ergaben in 99,93% Ausbeute 140,8 g fettfreie Baumwolle, die in H_2-Atmosphäre im 5 l Kolben mit je 4000 ccm entlüfteter *2%*iger Natronlauge bei Wasserbadtemperatur zehnmal (bis Lauge farblos) extrahiert wurde. Diese Beuche ergab 139,0 g Cellulosepräparat (95,1 Ausbeute).

Endgruppenbestimmung. Bei der Methylierung wurde eine Methylcellulose mit einem durchschnittlichen Methoxylgehalt von 42,1% in einer Ausbeute von durchschnittlich 96,4% erhalten. Zur Hydrolyse wurden 66,8 g dieses Präparates verwendet, die 48,3 g Trimethylcellulose darstellen. Der Trennungsgang der Spaltzucker ist im Einzelnen in Tabelle 9 wiedergegeben.

Nach Abtrennung der Bariumsalze der Phosphorsäureverbindungen erfolgte das Eindunsten der Petrolätherlösung des Endgruppenpräparates wie bei dem Versuch Ramie C II. Der Rückstand wurde mit Benzol-Petroläther in das Mikro-Destillations-Kölbchen gebracht und die erhaltenen 157,0 mg der Destillation über Natrium unterworfen, bis der Verlust konstant war. Dabei wurde vor der Destillation jeweils 1 Stunde in Gegenwart von etwas Benzol über Natrium am Rückfluß gekocht. Ausbeute nach jeder Destillation vergleiche Tabelle 11.

Tabelle 11.

Verhalten des „Endgruppenpräparates" des Baumwoll-Kardenbandes bei Destillation über Natrium (2×10^{-3} mm Druck, 55—65° Badtemperatur).

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg	$-OCH_3$-Gehalt in %
157,0	0	—	—	—
	1	63,5	93,5	—
63,5	2	23,0	30,5	—
23,0	3	18,0	5,0	—
18,0	4	15,2	2,8	—
15,2	5	13,8	1,4	—
13,8	6	12,4	1,4	—
11,0	7	11,0	1,4	53,79
Mittelwert für konstanten Verlust			1,4	

Der Gesamtverlust für 7 Destillationen ist $7 \cdot 1{,}4 = 9{,}8$ mg, so daß das Gesamtendgruppenpräparat $11{,}0 + 9{,}8 = 20{,}8$ mg beträgt.

Identifizierung von 2, 3, 4, 6-Tetramethylglukose. Die Hydrolyse des Endgruppenpräparates, wobei statt Silbercarbonat zum Neutralisieren Bariumcarbonat verwendet wurde, führte nicht zu reiner Tetramethylglukose, sondern zu einem Sublimat mit 41,2% $-OCH_3$ statt 52,5%. Die Differenz des Methoxylgehaltes des Hydrolysenproduktes gegenüber Tetramethylglukose entspricht etwa der Differenz im Methoxylgehalt des Präparates vor der Verseifung gegenüber Tetramethyl-methylglukosid. Daß bei der Hydrolyse auf jeden Fall annähernd der Verlust für eine Methylgruppe erfolgt, macht sehr wahrscheinlich, daß in dem Präparat wenigstens ein Teil Tetramethyl-methylglukosid vorliegt. Führt man den zu niedrigen Methoxylgehalt in dem Endgruppenpräparat ähnlich wie bei Versuch Ramie C II auf eine Verunreinigung zurück, die kein Methoxyl besitzt, was man wohl in erster Näherung tun darf, so errechnet sich aus dem Methoxylgehalt des Endgruppenpräparates von 20,8 mg die Gegenwart von 18,1 mg Tetramethyl-methylglukosid.

Berechnung des Gesamtendgruppenpräparates. Da auch bei diesem Versuch wie bei dem vorhergehenden die Erfahrungen über die auftretenden Verluste noch nicht bekannt waren und nicht berücksichtigt wurden, ist der Menge Tetramethyl-methylglukosid ein Verlust von 56% zuzurechnen, so daß der Gesamtendgruppengehalt 41,1 g Tetramethyl-methylglukosid aus 48,30 g Trimethylcellulose darstellt.

Viskose-Seide.

Vorbehandlung. Die Endgruppenbestimmung wurde unmittelbar an unentschwefelter Viskose-Kunstseide des Werkes Wolfen (I. G. Farbenindustrie) durchgeführt. Die Kunstseide wurde aus Sulfitzellstoff nordischer Fichte hergestellt; nach der Fällung wurde sie nur mit Wasser gewaschen.

Endgruppenbestimmung. Da bei der Methylierung dieses Präparates in Portionen von je 20 g in der normalen Apparatur[8] ein übermäßiges Schäumen auftrat, was ein viel zu ungleichmäßig methyliertes Produkt zur Folge hatte (37% bis 40% $-OCH_3$), wurden Portionen von nur 10 g Seide verwendet. Die in 12 Ansätzen (siehe

8. Vgl. K. Hess und F. Neumann l. c. S. 724.

Tabelle 12) so durchgeführte Methylierung lieferte eine Methylcellulose mit 41,5% Methoxyl in einer Ausbeute von nur 91,0% der Theorie, die auf die größere Löslichkeit dieses Präparates im Vergleich zu den aus Ramie und Baumwolle hergestellten Methylderivaten hinweist. Zur Spaltung wurden 113,4 g Methylcellulose hydrolysiert. Der Trennungsgang der Spaltzucker bis zur Phosphorylierung wurde wie üblich durchgeführt (Einzelheiten in Tabelle 9).

Tabelle 12.

Methylierung in H_2-Atmosphäre mit Dimethylsulfat-Natronlauge; jeweils 10 g lufttrockene Viskose-Seide (9,40% Feuchtigkeit, 0,50% Asche, 0,15% S).

Ansatz Nr.	Ausbeute in g lufttrockener Methylcellulose	Ausbeute in %* der Theorie	% Asche	% Feuchtigkeit	% $-OCH_3$
1	10,0	91,5	0,48	1,14	40,75
2	10,6	93,3	1,53	2,65	41,90
3	10,0	91,5	0,49	1,15	40,75
4	10,3	90,9	0,64	1,95	42,92
5	10,2	91,1	0,59	1,70	42,12
6	10,2	91,6	0,49	1,76	41,62
7	10,0	90,9	0,33	2,29	40,15
8	10,1	89,9	0,49	2,17	42,10
9	9,9	88,6	0,25	1,91	42,14
10	10,2	91,4	0,46	3,22	40,37
11	11,2	91,8	0,39	11,06	40,99
12	10,1	89,7	0,45	2,00	42,48

* Auf trockene, aschefreie Substanz berechnet.

Bei diesem Versuch wurden die Versuche über die mögliche Einschränkung der Verluste mitberücksichtigt, d. h.: 1. der nach der Phosphorylierung erhaltene Pyridinansatz wurde nur mit so viel Wasser versetzt als zur Lösung der Pyridinsalze notwendig ist und zur Neutralisierung der Phosphate mit Baryt im wesentlichen Methanol statt Wasser[9] zugesetzt (300 ccm Methanol bei Verwendung von 17,7 g Methylglukosid). Die Verwendung von Methanol statt Wasser hatte den besonderen Vorteil, daß beim Eindunsten im Vakuum kein Schäumen auftrat, so daß die Eindunstung in wesentlich kürzerer

9. Vgl. K. Hess und F. Neumann l. c. S. 726.

Zeit durchgeführt werden konnte. Außerdem genügte eine Badtemperatur von 40° statt 55°. *2.* Die letzten Reste Lösungsmittel beim Abdunsten der Petroläther-Lösung des Endgruppenpräparates wurden nicht mehr durch Vakuum entfernt; außerdem wurde ein wirksamer Kolonnenaufsatz benutzt.

In Tabelle 13 sind die Destillationen über Na wiedergegeben.

Tabelle 13.

Verhalten des „Endgruppenpräparates" der Viskoseseide bei der Destillation über Natrium (2×10^{-3} mm Druck, 60—70° Badtemperatur).

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg	$-OCH_3$-Gehalt in %
2062,0	0	—	—	—
	1	639,3	1422,0	—
639,3	2	433,2	206,1	—
433,2	3	410,2	23,0	—
410,2	4	395,2	15,0	—
395,2	5	386,3	8,9	—
386,3	6	379,6	6,7	61,46
374,2	7	366,4	7,8	61,67
Mittelwert für konstanten Verlust			7,8	

Der Gesamtverlust für 6 Destillationen ist $6 \cdot 7{,}8 = 46{,}8$ mg, so daß das Gesamtendgruppenpräparat 379,6 + 46,8 mg = 426,4 mg mit einem Methoxylgehalt von 61,7% statt 62,0% beträgt.

Bestimmung des sauren Oxydationsproduktes und Identifizierung von 2, 3, 4, 6-Tetramethylglukose. Die Hydrolyse lieferte ein Sublimat von 268,6 mg aus 361,4 mg, das 51,5% $-OCH_3$ $[\alpha]_D^{20°} = +63{,}2°$ besaß und gegen Lakmus saure Reaktion zeigte. Die Säure wurde durch Titration mit $^n/_{10}$ NaOH (Phenolphthalein) zu 2,8% bestimmt unter der Annahme, daß sie ungefähr dasselbe Molekulargewicht wie Tetrammethylglukose besitzt. Nach der Titration wurde die wässerige Lösung eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 in das Sublimationskölbchen gebracht. Die Sublimation ergab ein Produkt, das noch schwach saure Reaktion zeigte, aber einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20°} = +75{,}1°$ besaß. 150 mg von diesem noch sauren Produkt wurden wiederum mit Wasser aufgenommen und jetzt mit $^n/_{30}$ Ba $(OH)_2$ im

Ueberschuß neutralisiert, so daß die chloroformische Lösung bis unmittelbar vor der Sublimation die alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein noch zeigte. Diese dritte Sublimation ergab 133,6 mg neutral reagierende Kristalle mit 52,5% $-OCH_3$ und $[\alpha]_D^{20}$ = + 80,8° i. W., die reine 2, 3, 4, 6-Tetramethylglukose darstellten.

Berechnung des Gesamtendgruppengehaltes. Aus der Bestimmung der Säure (2,8%), die über Na als Methylester destilliert hat, errechnet sich die Menge an reinem Tetramethyl-methylglukosid zu 414,5 mg. Da nach der Betrachtung von Seite 27 ⅔ der auftretenden Säure bzw. Methylester (1,9%) als „Endgruppe" anzusehen ist, so müssen dem Tetramethyl-methylglukosid 7,1 mg addiert werden: 414,5 mg + 7,1 mg = 421,6 mg.

Da bei diesem Versuch im Unterschied zu den zwei vorhergehenden sowie bei der Phosphorylierung durch Verwendung von Methanol statt Wasser (Verlust 15% statt 18,9%) wie auch beim Abdunsten von Petroläther lösung des Endgruppenpräparates durch Vermeidung von Unterdruck und Verwendung eines Destillieraufsatzes (Verlust nur 10% statt 33%) die Einschränkung der Verluste berücksichtigt worden ist, berechnet sich der Gesamtverlust auf 35%, der außerdem wie bei Ramie und Baumwolle noch die Verluste bei den Operationen vor der Phosphorylierung umfaßt. In diesem Sinne errechnet sich ein Endgruppengehalt von 648,6 mg aus 77,6 g Trimethylcellulose.

VII. Schlußbetrachtung.

In der vorliegenden Untersuchung ist gezeigt worden, daß die von N. W. Haworth und H. Machemer angegebene Methode infolge grundsätzlicher Schwierigkeiten für eine quantitative Erfassung der „Endgruppe" in Cellulosepräparaten nicht anwendbar ist. In dem Spaltzuckergemisch treten infolge unvollständiger Methylierung der Cellulose neben Trimethyl-methylglukosid auch noch mindermethylierte, den Brechungsindex beeinflussende Zucker auf. Außerdem ist der Brechungsindex von der Gleichgewichtslage der α, β-Formen abhängig. Infolge der hierdurch bedingten Ueberlagerungen ist eine quantitative Erfassung des Tetramethyl-methylglukosids nicht möglich.

Demgegenüber wird bei der Bestimmung nach K. Hess und F. Neumann das dem Endgruppengehalt entsprechende Tetramethyl-methylglukosid auf chemischem Wege quantitativ von den mindermethylierten Zuckern abgetrennt und in nachweislich reiner Form zur Wägung gebracht. Die im Laufe der Bestimmung auftretenden Verluste können praktisch quantitativ erfaßt werden, so daß die Ermittlung einer scheinbaren, mittleren Kettenlänge nach diesem Verfahren sichergestellt ist.

Die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten in Abhängigkeit von chemischen Reaktionen ermöglicht nunmehr eine systematische Behandlung der Cellulosechemie.

Lebenslauf.

Am 17. Mai 1915 wurde ich in Constanta (Rumänien) als Sohn des Hauptmanns Traian Grigorescu und seiner Gattin Eliza geb. Titorianu geboren. In Bukarest besuchte ich das Lyceum „Spiru Haret" und erhielt dort im Sommer 1932 mein Abiturdiplom. Vom Herbst 1932 bis Sommer 1937 habe ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie, Physik, Physikalische Chemie und Technologie studiert und im Juni 1937 das Verbandshauptexamen bestanden. Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Bodenstein, Hess, Günther, Leuchs, Ohle, Nernst, Schlenk, Thilo und Traube. Meine Doktorarbeit habe ich von Oktober 1937 bis November 1939 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, bei Professor Dr. K. Hess durchgeführt.

Für die Ueberlassung des Themas sowie für das stets fördernde Interesse an meiner Arbeit bin ich Herrn Professor Dr. K. Hess zu besonderem Dank verpflichtet.